316L 不锈钢在不同 pH 值硼酸溶液中的电化学行为研究

王彦亮，陈　旭*，王际东，宋 博，范东升，何　川

辽宁石油化工大学 石油天然气工程学院，抚顺 113001

摘要： 采用动电位极化、电化学阻抗及 Mott-Schottky 技术研究了 316L 不锈钢在 pH 值分别为 4，7 和 11 的硼酸溶液中钝化膜的电化学行为，并对钝化膜成分进行了 X 射线光电子能谱分析。结果表明：316L 不锈钢在酸性、中性和碱性硼酸溶液中均能形成稳定的钝化膜，且随 pH 值增加钝化电位区间减小，过钝电位显著下降。碱性硼酸溶液中 316L 不锈钢过钝电流显著增加。钝化膜完整性在中性硼酸溶液中最好，酸性溶液中最差。Mott-Schottky 曲线结果表明，在酸性环境中随着电位的升高，钝化膜由 n 型向 p 型转变；在中性和碱性环境中，钝化膜半导体类型分别为 n 型和 p 型。这是由于随 pH 值增加，Cr 的氢氧化物消失，钝化膜中 Fe 由 FeO(OH)转变为 Fe_3O_4；在碱性环境下钝化膜中 Cr_2O_3 含量减少导致耐蚀性下降。

关键词： 316L 不锈钢；pH 值；钝化膜；电化学；XPS

中图分类号　TG174，文献标识码：A

Electrochemical behavior of 316L stainless steel in borate buffer solution with different pH

Wang Yanliang, Chen Xu*, Wang Jidong, Song Bo, Fan Dongsheng, He Chuan,

School of Petroleum Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China

Correspondent: Chen Xu, Tel: 024-56861820; E-mail: cx0402@sina.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (51201009) and Natural Science Foundation of Liaoning Province (2013020078）

Manuscript received 2016-00-00, in revised form 2016-00-00

ABSTRACT： The electrochemical characteristics of the passivation film formed on 316L stainless steel in borate buffer solutions with pH of 4, 7 and 11, respectively were characterized by means of potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy and Mott-Schottky technology. The composition of passive film was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results showed that the stable passivation film could form on the steel surface in all the three borate buffer solutions. The passivation potential range decreased and the transpassive potential dropped significantly with the increasing pH value. The transpassive current of 316L stainless steel in alkaline borate buffer solution increased significantly. The integrity of the passive film was the best in the neutral solution, while it was the worst in the acid solution. The Mott-Schottky results showed that the semiconductor type of the passive film transferred from n-type to p-type with the increasing potential in acid solution. It was n-type and p-type semiconductor in the neutral and alkaline solution, respectively. It was attributed to that the chromium hydroxide dropped down and the formed iron compound was transformed from FeO(OH) to Fe_3O_4. The content of Cr_2O_3 was decreased in alkaline solution，which resulted in lower corrosion resistance.

Key words： 316L stainless steel；pH；Passivation film；Electrochemical behavior; XPS

Corresponding author Tel.:+86-024-56861820; fax: + 86-024-56861820; e-mail: cx0402@sina.com

1. 前言

316L 不锈钢作为核电站压水堆二回路主管道和堆内构件、驱动机构等关键设备的主要材料，具有良

*收稿日期：

基金项目：国家自然科学基金项目(51201009)和辽宁省自然科学基金项目（2013020078）

作者简介：王彦亮(1986-)，男，硕士生，从事金属腐蚀研究，E-mail：330346419@qq.com

通讯作者：陈旭（1974-），女，博士，教授，从事金属腐蚀研究，E-mail：cx0402@sina.com

好的高温力学性能和抗均匀腐蚀性能，但是对应力腐蚀开裂（SCC）较为敏感，在反应堆工作条件下几乎都发生过 SCC 问题，对核电站的长期安全运行构成了潜在的安全威胁。不锈钢的 SCC 相对复杂，学者们进行了大量的研究[1~3]，目前人们已经普遍接受高温水中蒸汽发生器管材的 SCC 钝化膜破裂机制[4,5]。但由于不锈钢钝化膜破裂机制相当复杂，目前尚无统一的定论。钝化金属的耐蚀性能取决于其钝化膜的化学组成、物理结构和厚度等。现场分析水质化学组成表明，蒸发器内局部环境具有较宽的 pH 值范围[6]。钝化膜的组成随着溶液的 pH 值变化而变化，这有可能会影响钝化膜的半导体属性[7,8]，进而影响其耐蚀性。Huang[9] 采用动电位极化、俄歇电子能谱和热力学图谱、Mott-Schottky 方法研究了 690 合金在高温下不同 pH 值溶液中形成的钝化膜，发现钝化膜的化学组成和电子结构强烈的取决于 pH 值。在碱性溶液中，动电位极化曲线有明显的二次钝化。Lu[6]的研究表明，690 合金在 300℃下碱性环境下形成的钝化膜贫 Cr，而在酸性环境下形成的钝化膜富 Cr。李成涛等[10]的实验结果表明，690 合金在碱性环境下没有明显的二次钝化区间，但钝化电流密度明显小于酸性环境下的。Freire[11]的研究表明，不锈钢钝化膜在酸性溶液中呈现两个空间电荷层，而在碱性溶液中只呈现 p 型半导体导电特征。以上的研究结果互相之间存在矛盾，pH 值和钝化膜保护性之间的关系还没有得到澄清。本文采用动电位极化曲线，电化学阻抗谱（EIS）、Mott-Schottky 曲线和 X 射线光电子能谱（XPS）等方法，研究 pH 值对 316L 不锈钢在硼酸溶液中的电化学行为的影响及其钝化膜的性质。

2. 实验方法

2.1 实验材料及溶液

实验材料为 316L 不锈钢，其化学成分(质量分数，%)为：Si 0.6，Mn 0.8，P 0.013，Mo 2.28，Cr 17.14，Ni 12.58，C 0.014，S 0.0073，Fe 余量。用线切割方法切取尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm 的 316L 不锈钢试样作为工作电极。实验前将工作电极用 SiC 水砂纸从 80#逐级打磨至 1000#。经丙酮擦洗后用去离子水冲洗干净、吹干。实验溶液为硼酸溶液，采用分析纯 H_3BO_3 和 $LiOH•H_2O$ 用去离子水配置，其中 B^{3+}浓度为 1100mg/L，Li^+为 2.5mg/L，溶液 25℃时 pH 值为 （7±0.5）。采用 CH_3COOH 或 NaOH 溶液将 H_3BO_3 溶液的 pH 值分别调成 4 和 11。

2.2 电化学实验

电化学测量在 PAR EG&G 2273 电化学工作站上完成。采用三电极体系，316L 不锈钢为工作电极，铂片为辅助电极，饱和甘汞电极(SCE) 为参比电极。开路电位（OCP）稳定后，进行 EIS 测试，测试频率为 10^5~10^{-2} Hz，交流激励信号幅值为 10 mV，实验结果用 ZSimpWin 软件进行解析。动电位极化扫描速率为 0.667 mV/s，扫描电位范围为-0.25~ 2 V(*vs.* OCP)。根据动电位极化曲线结果进行 Mott-Schottky 实验，测试频率为 1 kHz，交流激励信号幅值为 10 mV，电位扫描范围为不同 pH 值溶液中的稳定钝化区。

本文中所有电位均相对于 SCE。

2.3 XPS 实验

对 316L 不锈钢试样在不同 pH 值硼酸溶液中形成的腐蚀产物膜进行 XPS 检测，测试腐蚀产物膜中 Fe 和 Cr 的价态。实验采用 PHI 5400 ESCA System 型 XPS 对 316L 不锈钢表面进行测试，电子束密度为 1.6 keV，溅射面积为 2 mm×2 mm。使用 XPS Peak4.1 软件对实验结果进行分峰处理。

3. 结果与讨论

3.1 极化曲线

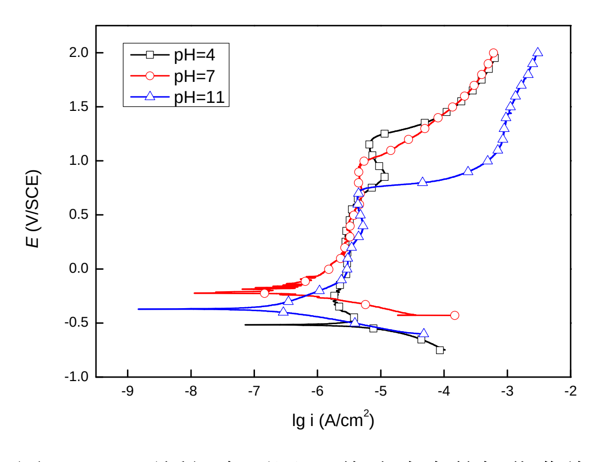


图1. 316L不锈钢在不同pH值溶液中的极化曲线

Fig.1 Potentiodynamic polarization curves of 316L stainless steel in different pH solutions

表1　　极化曲线拟合结果

Table1. Fitting results of polarization curves

pH	E_{corr} (V)	Passive potential range (V)	I_p（μA/cm^2）
4	-0.527	-0.318~1.14	0.295
7	-0.220	0.096~0.959	0.323
11	-0.378	-0.03~0.703	0.426

图1为316L不锈钢在不同pH值硼酸溶液中的极化曲线，拟合结果见表1。由图可见，各pH值条件下316L不锈钢均能形成稳定钝化区，且维钝电流密度相差不大，pH值为11时维钝电流密度略高。自腐蚀电位（E_{corr}）在酸性条件下最低，中性时最高，这可能是316L不锈钢在酸性介质中最容易发生电化学反应。随pH值增加，钝化区间明显减小，过钝电位负移。当pH值为11时，钝化区间宽度仅为0.733 V，且当极化电位高于过电位时，腐蚀电流明显增加，表明此时钝化膜发生快速溶解。酸性条件下316L不锈钢的极化曲线约在1.0 V出现了新的电流峰，随后发生了二次钝化。这个结果可能与316L不锈钢钝化膜结构发生变化有关。

3.2 电化学阻抗谱

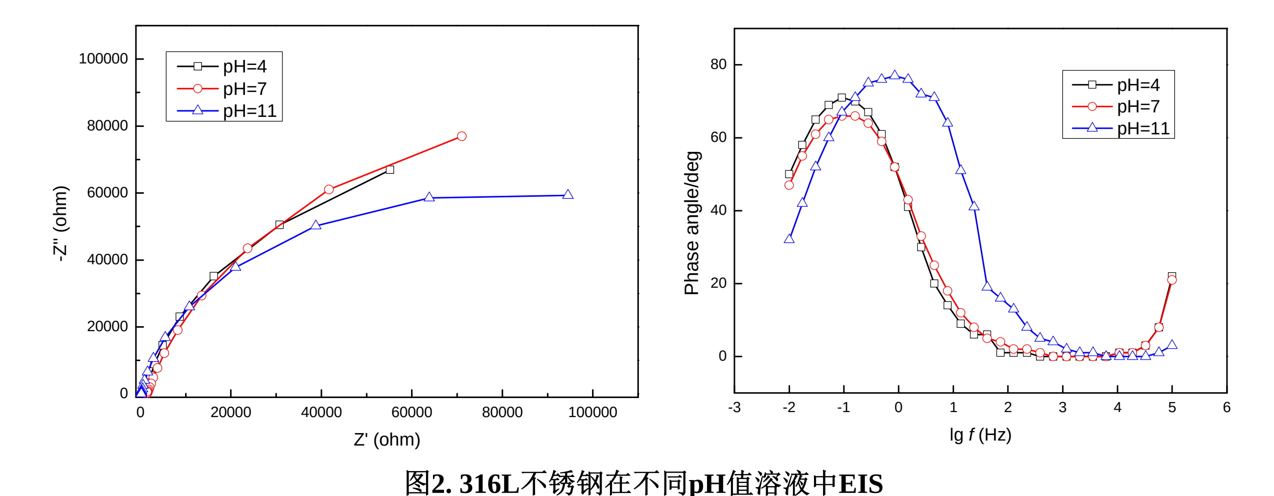


图2. 316L不锈钢在不同pH值溶液中EIS

Fig.2 Nyquist (a) and Bode (b) polts of 316L stainless steel in the solution with different pH

图2是316L不锈钢在不同pH值硼酸溶液中的Nyquist图和Bode图。可以看出，3种条件下在测量频率范围未出现直线段，表明电极过程的控制步骤始终为电化学电荷传递过程。其阻抗模值在酸性条件下最小，中性条件下中最大。一般认为阻抗模值越大，电化学反应阻力越大。采用图3所示的等效电路对EIS结果进行拟合，结果见表2。其中，R_s表示溶液电阻，R_1和Q_1分别为钝化膜的电阻和电容，R_2和Q_2分别为电荷转移电阻和双层电容。由于电极表面粗糙度等原因引起弥散效应， 在模拟等效电路中采用 CPE 恒相角元件代替纯电容元件C_d。CPE 的阻抗（Y）可以由以下方程表述：

$$Y=(j\omega)^{-n}/Y_0 \tag{1}$$

式中，Y_0和n为CPE常数，n 取值范围为0<n<1，表示弥散效应的程度，ω为角频率。

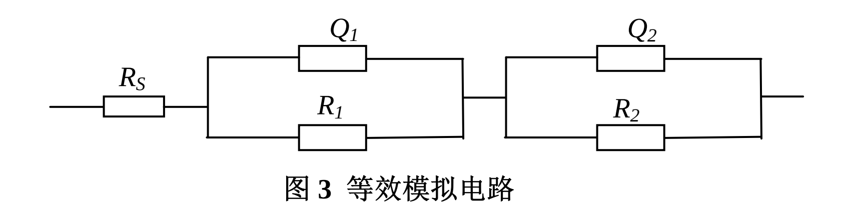


图 3 等效模拟电路

Fig.3 Equivalent circuit of EIS

表2 EIS等效电路拟合结果

Table 2. Fitting results of EIS

pH	$R_s(\Omega\cdot cm^2)$	Q_1 $(F\cdot cm^{-2})$	n_1	$R_1(\Omega\cdot cm^2)$	Q $(F\cdot cm^{-2})$	n_2	$R_2(\Omega\cdot cm^2)$
4	0.34	1.07×10^{-4}	0.887	1.73×10^{-5}	4.25×10^{-10}	1	1156
7	0.01	3.29×10^{-10}	1	1446	7.5×10^{-5}	0.82	2.29×10^{5}
11	189	7.6×10^{-5}	0.999	16.47	5.48×10^{-5}	0.89	1.38×10^{5}

由表2可以看出，在pH值为7时R_2最大，电化学反应最不易进行； R_1最大，Q_1最小，n值等于1，表明此时钝化膜厚度最大，完整性最好。在pH值为4时R_2最小，电化学反应最容易发生； Q_1最大，n值最小，

表明酸性环境下钝化膜耐蚀性最差。

3.3 Mott-Schottky曲线

Mott-Schottky 理论认为许多金属氧化物膜都具有半导体性质。空间电荷电容(C)与电位(E)可以用Mott-Schottky 理论来进行描述[12]。当 316L 不锈钢试样与硼酸溶液接触后，在不锈钢与溶液的交界面上会形成半导体的空间双电荷层结构。此时，半导体膜与溶液分别带相反电荷，半导体膜的过剩电荷将分布在空间电荷层内，当空间电荷层显示耗尽时， C 与 E 的函数关系可用 Mott-Schottky 方程表述[13]：

当钝化膜为 n 型半导体时，C 与 E 之间呈如下关系：

$$\frac{1}{C^2}=\frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 eN_D}[E-E_{fb}-\frac{KT}{e}] \tag{2}$$

当钝化膜为 p 型半导体时，C 与 E 之间呈如下关系：

$$\frac{1}{C^2}=-\frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 eN_A}\left(E-E_{fb}-\frac{KT}{e}\right) \tag{3}$$

式中，ε_0为真空电容率（8.85419×10^{-12} F/m），ε为相对介电常数，其取值在计算中都以钝化膜中组分对应的本体氧化物的相对介电常数作为近似值来计算，本文取15.6[12]。N_D和N_A为施主密度和受主密度，E_{fb}为平带电位， K为Boltzmann常数（1.38×10^{-23} J/K），T为绝对温度（K），e为电子电量（1.6×10^{-19}C），室温下KT/e约为25 mV，可以忽略不计。

M-S曲线图中，由实验测量得到的C与钝化膜的空间电荷量有关，而且由于禁带中存在不同的施主能级，所以当测量的电位区间变化很大时，钝化膜的空间电荷量可能有较大变化，从而将M-S曲线分为斜率不同的线段区间[14]。根据对应的曲线斜率的正负可判断氧化膜半导体的类型。当曲线斜率为正，表明n型半导体处于耗尽态时，p型半导体将处于富集态，由于耗尽态电容远大于富集态电容，所以电容串联的结果使得总电容呈现n型半导体空间电荷电容特征；曲线斜率为负，表明n型半导体将由耗尽态转为富集态，而p型半导体由富集态转为耗尽态，此时电容并联的结果使得总电容呈现p型半导体空间电荷电容特征[15]。p型半导体特征的钝化膜比n型更容易遭受腐蚀[16]。

316L不锈钢试样分别在不同pH值硼酸溶液中进行Mott-Schottky测试结果见图4。可以看出，随着pH值的升高，M-S曲线斜率发生了转变。在酸性溶液中，随电位升高，曲线斜率由正值转变为负值，半导体类型由n型转换为p型，即存在两个空间电荷层。pH值为7时，M-S曲线斜率为正，即n型半导体；pH值为11时，M-S曲线斜率为负，即p型半导体。这与Freire[11]的研究结果一致。因此，碱性环境下钝化膜的半导体类型为p型是其耐蚀性下降的一个重要原因。

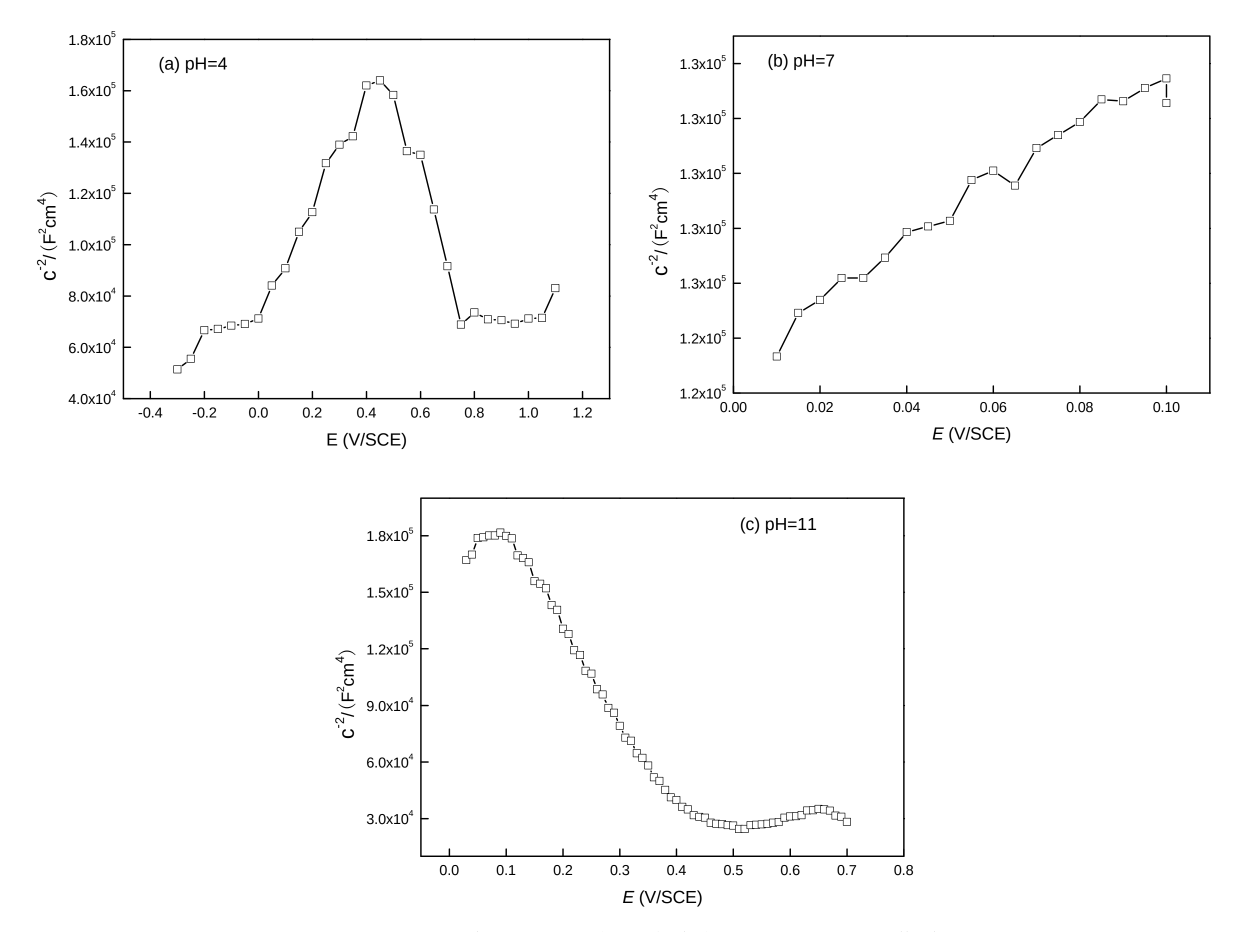
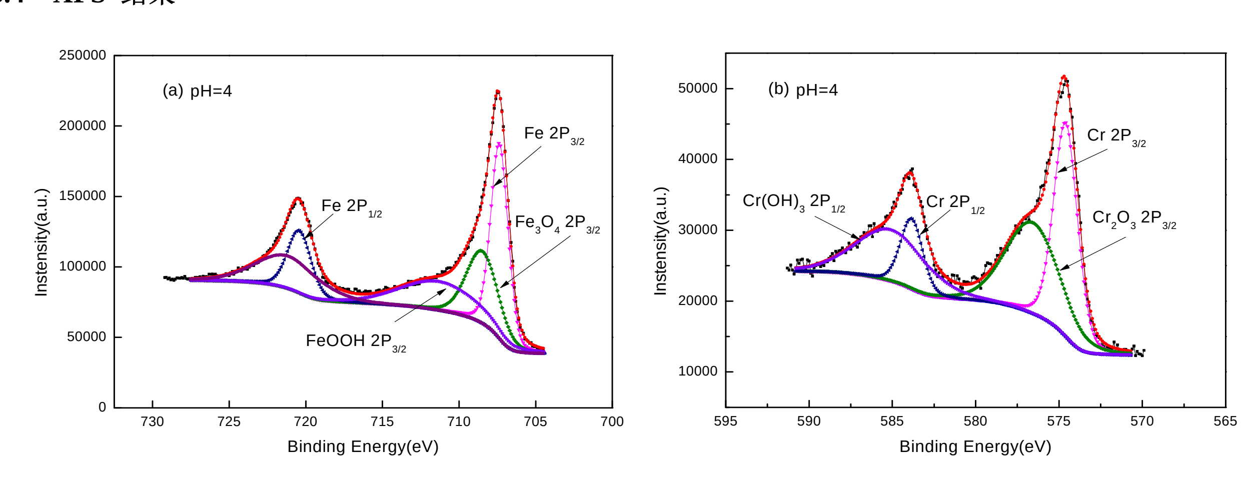


图4 316L不锈钢在不同pH值溶液中的Mott-Schottky曲线

Fig.4 Mott-Schottky plots of passive films of 316L stainless steel with pH=4 (a)，pH=7 (b) and pH=11 (c)

3.4 XPS 结果



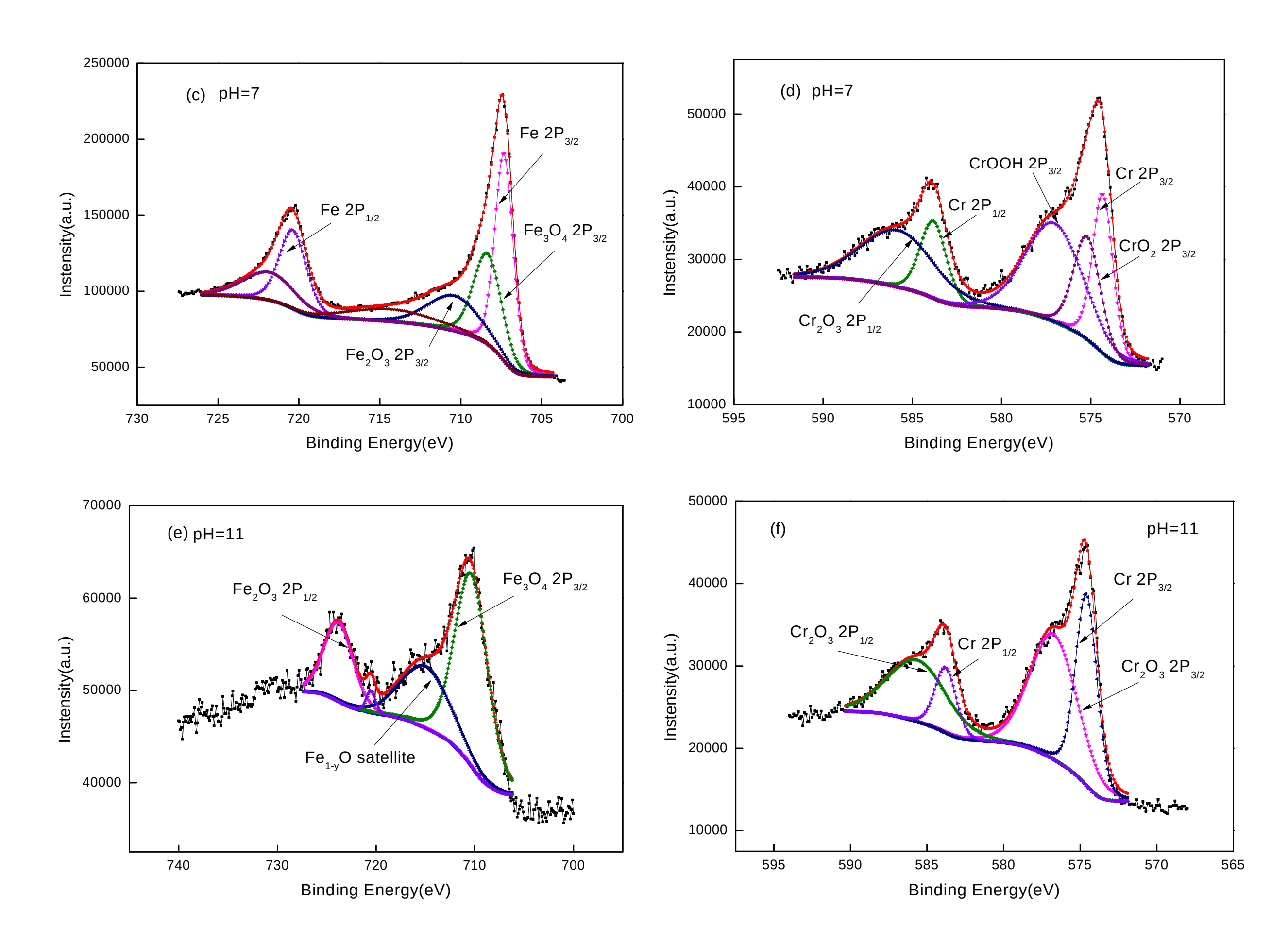


图5 316L不锈钢在不同pH值溶液中的XPS结果

Fig.5 Detaied XPS spectra of Fe (a, c, e) and Cr (b, d, f) of 316L stainless steel with pH=4 (a, b), pH=7 (c, d) and pH=11 (e, f)

316L不锈钢钝化膜在酸性硼酸溶液中表现出n型向p型转变的半导体特征，而在中型和碱性环境下钝化膜从n型转变为p型。M-S曲线斜率改变的原因在于钝化膜结构发生了变化[17]。这主要与组成钝化膜的 Fe 和 Cr 氧化物的半导体性质有关。Ningshen关于钝化膜半导体行为的研究[18]表明，钝化膜中不同的化学组成表现出不同半导体行为，取决于钝化膜存在何种主导缺陷。若钝化膜中存在金属离子缺失或者阳离子空位剩余，这样的钝化膜一般表现为p型半导体特性，相反表现为n型特性。例如由Cr_2O_3，$FeCr_2O_4$和NiO等组成的钝化膜一般表现明显的p型半导体行为，由Fe_2O_3和FeO(OH)等组成的钝化膜则一般表现n型特性。还有学者认为[19]，Fe表面形成的钝化膜为n型半导体，Cr表面形成的钝化膜为p型半导体[20]。

316L 不锈钢在不同 pH 值硼酸溶液中的 XPS 结果如图 5 所示。由图 5a，c 和 e 可以看出，在 Fe 2p 电子轨道上，Fe 在 pH 值为 4 时主要以 Fe^0 形式存在，并有少量的 Fe_3O_4 和 FeO(OH)；在 pH 值为 7 和 4 时相差不大，Fe_3O_4 略有增加；当 pH 值为 11 时 Fe^0 和 FeO(OH)消失，全部为 Fe_3O_4，表明 Fe 完全被氧化。因此，随溶液 pH 值升高，钝化膜中 Fe 从 Fe^0 和 FeO(OH)氧化为 Fe_3O_4。M-S 曲线结果可以解释为，随着 pH 值增加钝化膜由 n 型 FeOOH 转变为 p 型的 Fe_3O_4。图 5b，d 和 f 为不同 pH 值条件下钝化膜中 Cr 2p 电子轨道上的 XPS 结果，钝化膜中 Cr 在 3 个 pH 值条件下均能形成 Cr_2O_3，随 pH 值增加，酸性和中性条件下形成的 Cr 的氢氧化物消失，即发生了脱水过程。Cr_2O_3 的耐蚀性好于 Cr 的氢氧化物，但碱性环境下钝

化膜完整性下降，半导体类型发生转变，过钝电流显著增加，表明在碱性环境中钝化膜 Cr 氧化物含量较低，这与 Lu 和 Huang 提出的 Cr 氧化物在碱性环境中发生电化学溶解的结论一致[6, 9]。

4 结论

(1) 316L 不锈钢在酸性、中性和碱性硼酸溶液中均能形成稳定的钝化膜，且随 pH 值增加钝化电位区间减小，过钝电位显著下降。碱性溶液中过钝电流显著增加。

(2) 316 不锈钢钝化膜在中性硼酸溶液中完整性最好，酸性溶液中最差。

(3) 在酸性环境中随着电位的升高，316L 不锈钢表面钝化膜由 n 型向 p 型转变，随 pH 值增加，半导体类型由在中性环境中的 n 型转变为碱性环境下的 p 型，耐蚀性下降。

(4) 随 pH 值增加，钝化膜中 Cr 的氢氧化物消失，Fe 由 FeOOH 转变为 Fe_3O_4。在碱性环境下钝化膜中 Cr_2O_3 含量降低导致耐蚀性下降。

参 考 文 献

[1] Ford F, Andresen P, Corrosion in nuclear systems, in: Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, 2nd Ed. Boca Raton: CRC Press, 2002

[2]Sato Y, Atsumi T, Shoji T,et al. Continuous monitoring of back wall stress corrosion cracking growth in sensitized type 304 stainless steel weldment by means of potential drop techniques[J]. Int J Pres Ves Pip, 2007, 84(5):274-283

[3] Almubarak A, Belkharchouche M, Hussain A. Stress corrosion cracking of sensitized austenitic stainless steels in Kuwait petroleum refineries. Anti-Corros [J].Methods Mater. 2010,57(2):58-64

[4] Lu B T,Luo J L,Lu Y C. Correlation between film rupture ductility and PbSCC of Alloy 800[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(12) :4122-4136

[5] Lu B T,Luo J L,Peng B,Palani A,Lu Y C. Conditions for lead-induced corrosion of Alloy 690 in an alkaline steam generator crevice solution[J]. Corrosion, 2009,65(9):601-610

[6] Lu B T, Luo J L, Lu Y C. Effects of pH on lead-induced passivity degradation of nuclear steam generator tubing alloy in high temperature crevice chemistries[J]. Electrochimica Acta, 2013, 87(1) :824-838

[7] Maurice V, Marcus P, Yang W P. XPS and STM study of passive films formed on Fe-22Cr(1 1 0) single-crystal surfaces[J]. Electrochem Soc,1996,143(4):1182-1200

[8] Hashimoto K. Whitney award lecture: in pursuit of new corrosion-resistant alloys[J]. Corrosion. 2002, 58(9):715-722

[9] Huang J B, Wu X Q, Han E H. Infulunce of pH on electrochemical properties of passive films formed on Alloy 690 in high temperature aqueous environments[J]. Corrosion Science., 2009, 51(12):2976-2982

[10] Li C T, Cheng X Q, Dong C F, et al. Infulunce of pH on electrochemical properties of passive films formed on Alloy 690[J]. Materials protection. 2010,43(12):4-7
（李成涛,程学群,董超芳,等. pH 值对690合金钝化膜电化学性能的影响[J].材料保护, 2010, 43(12):4-7）

[11] Freire L, Carmezim M J, Ferreira M G S, Montemor M F. The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study[J]. Electrochimca Acta,2010,55(21):6174-6181

[12] Paola A D. Semiconducting properties of passive films on stainless steels[J]. Electrochimca Acta, 1989, 34(2):203-210

[13] Sikora J, Sikora E, Macdonald D D. The electronic structure of the passive film on tungsten[J].

Electrochimca Acta，2000,45(12):1875-1883

[14] Zhao J M, Gu F, Zhao X H. Semiconductor properties of anodic oxide film formed on aluminum[J]. Acta Physico-Chimica Sinica. 2008，24(1)：147-151.
（赵景茂，谷丰，赵旭辉. 铝阳极氧化膜的半导体特性[J]. 物理化学学报，2008，24(1)：147-151.）

[15] Zhuang P Q, Xiao Z W, Zhu X D, Fan H S, Zhang X D. Study on semiconductor properties of anodic oxide films on tantalum[J]. Electronic Components And Materials.2011,30(8):35-39
（庄朋强，肖占文，朱向东，范红松，张兴栋.钽阳极氧化膜的半导体性研究[J].电子元件与材料，2011,30(8):35-39）

[16] Cheng X Q, Li X G, Du C W. Electroehemieal behavior of 316L stainless steel in Cl- containing acetic acid solution under high temperature[J]. Acta Metallurgica Sinica. 2006,42（3）：299-304
（程学群，李晓刚，杜翠薇.316L 不锈钢在含 Cl^-高温醋酸溶液中的电化学行为[J].金属学报，2006,42（3）：299-304）

[17] Chen C F, Jiang R J, Zhang G A, Zheng S Q. Analysis of the Space Charge Capacitance of Bipolar Semiconductor Passive Films[J]. Acta Phys. -Chim. Sin.2009, 25(3):463-469
（陈长风，姜瑞景，张国安，郑树起，双极性半导体钝化膜空间电荷电容分析[J]. 物理化学学报，2009, 25(3)：463-469）

[18] Ningshen S， Kamachi Mudali U， Mittal V K，et al．Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels．Corrosion Science，2007，49 (2)：481-496．

[19]Lin Y H, Du R G, Hu R G, Lin C J. Association study of corrosion resistance and semiconductor on passive films of stainless steel[J]. Acta Phys. -Chim. Sin.2005,21(7):740-745
（林玉华,杜荣归,胡融刚,林昌健.不锈钢钝化膜耐蚀性与半导体特性的关联研究[J]. 物理化学学报，2005,21(7):740-745）